

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月29日 (29.04.2004)

PCT

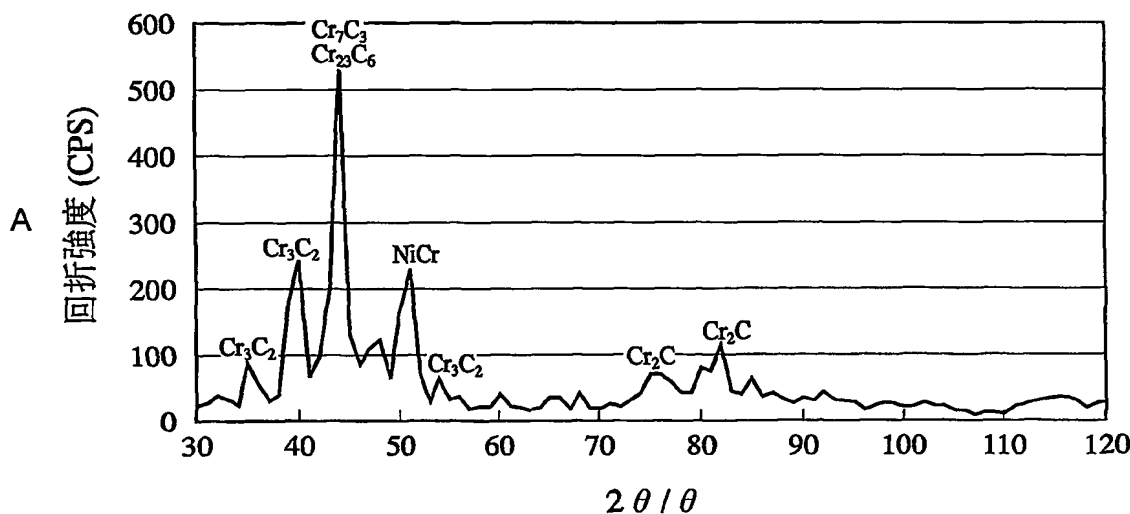
(10) 国際公開番号
WO 2004/035852 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 4/04 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013192 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小原 亮
(22) 国際出願日: 2003年10月15日 (15.10.2003) (OBARA,Ryou) [JP/JP]; 〒945-8555 新潟県 柏崎市北
(25) 国際出願の言語: 日本語 斗町 1-37 株式会社リケン 柏崎事業所内 Niigata (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 滝口 勝美 (TAKIGUCHI,Katsumi) [JP/JP]; 〒945-8555
新潟県 柏崎市北斗町 1-37 株式会社リケン 柏崎事
(30) 優先権データ: 業所内 Niigata (JP). 細坪 幸男 (HOSOTSUBO,Yukio)
特願 2002-300772 [JP/JP]; 〒945-8555 新潟県 柏崎市北斗町 1-37 株式会
2002年10月15日 (15.10.2002) JP 社リケン 柏崎事業所内 Niigata (JP).
特願 2003-115495 2003年4月21日 (21.04.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会 (74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI,Kitsuma); 〒162-0825
社リケン (KABUSHIKI KAISHA RIKEN) [JP/JP]; 〒 東京都 新宿区神楽坂 6丁目 67 神楽坂FNビル5階 Tokyo
102-8202 東京都 千代田区九段北 1丁目 13番5号 Tokyo (JP).
(JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: PISTON RING AND THERMAL SPRAYED COATING FOR USE THEREIN, AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: ピストンリング及びそれに用いる溶射皮膜、並びに製造方法



A...DIFFRACTION INTENSITY (CPS)

(57) Abstract: A sprayed coating which comprises chromium carbide particles having an average particle diameter of 5 μ m or less and a matrix metal of a Ni-Cr alloy or a Ni-Cr alloy and Ni, wherein the sprayed coating has pores having an average diameter of 10 μ m or less and a porosity of 8 vol % or less; and a piston ring having the sprayed coating at least on the sliding surface of the perimeter thereof. The sprayed coating has a markedly fine structure and is homogeneous, and thus the piston ring is excellent in the resistance to wear, seizure and exfoliation and also is reduced in the attack against a mating material.

(57) 要約: 本発明のピストンリングは平均粒径が5 μ m以下の炭化クロム粒子と、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiのマトリックス金属とからなる溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有し、前記溶射皮膜は平均孔径が10 μ m以下の気孔を有するとともに気孔率が8体積%以下である。微細な組織を有する均質な溶射皮膜を形成することにより、耐磨耗性、耐焼付性及び耐剥離性に優れ、かつ相手材に対する攻撃性の低いピストンリングが得られる。



WO 2004/035852 A1



LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

ピストンリング及びそれに用いる溶射皮膜、並びに製造方法

技術分野

- 5 本発明は、ピストンリング及びそれに用いる溶射皮膜、並びにその製造方法に関し、特に内燃機関、圧縮機等に好適なように優れた耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性を有するとともに、相手材に対する攻撃性の低いピストンリング及びそれに用いる溶射皮膜、並びにその製造方法に関する。

10 背景技術

- 内燃機関の高出力化等の高性能化に伴い、優れた耐摩耗性や耐焼付性を有するピストンリングが要求され、鋳鉄製又は鋼製のピストンリングの外周摺動面に硬質クロムめっき、ニッケル複合めっき、窒化、窒化クロム等のイオンプレーティング、溶射等の表面処理が施されてきた。使用条件が特に過酷なディーゼルエンジンでは、サーメットの溶射皮膜が使用されているが、例えば、引張強度300 MPa以下のフェライト相の多い軟質鋳鉄 (FC200～300) からなるシリンドライナとの組合せでは、シリンドライナの上死点付近が大きく摩耗するという不具合が生じる。このため、ピストンリングに形成される溶射皮膜は耐摩耗性と耐焼付性に優れるとともに、相手材に対する攻撃性が低いことが要求されている。
- 15 20

- 特開平3-172681号は、 Cr_3C_2 粉末とNi-Cr合金粉末の混合粉末を不活性ガス雰囲気中で減圧プラズマ溶射してなる、緻密で、耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性が良好な溶射皮膜を開示している。また特開平8-210504号は、少なくとも外周摺動面に溶射皮膜が高速酸素火炎 (HVOF) 溶射により形成されたピストン
- 25 リングであって、前記溶射皮膜はアンダーコートとしての第一層とトップコートとしての第二層からなり、前記第一層は20～80質量%の Cr_3C_2 と残部Ni-Cr合金とからなり、前記第二層はMo、Crを主成分とするコバルト基又はニッケル基摺動材とからなるピストンリングを開示している。しかしながら、これらの溶射皮膜は耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性についてはかなり改善されるものの、

相手材に対する攻撃性についてはまだ十分に低くなっていない。

従来の炭化クロム／Ni-Cr合金系溶射皮膜では、溶射粉末として粒径が数十 μm の粉砕粉末が使用されている。しかし、Ni-Cr合金の粉砕粉末は溶射により基材表面に扁平状に付着し、20～40 μm と大きなNi-Cr合金領域を形成する。そのため、得られる溶射皮膜は不均質な組織となる。このような溶射皮膜をピストンリングに用いると、Ni-Cr合金領域が先に摩耗し、残った炭化クロムの多い領域が相手材を摩耗させる。また皮膜組織が不均質であるため、研磨加工を施しても溶射皮膜の表面粗さが所望のレベル以下にならず、相手のシリンダライナを摩耗させる。さらに、局部的に炭化クロムのみからなる非常に硬い部分があるため、外周中央部の溝に溶射層を形成したインレイド型のピストンリングでは、外周仕上加工後に溝の縁部に段差が生じるという問題がある。

発明の目的

従って本発明の目的は、耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性に優れ、かつ相手材に対する攻撃性の低いピストンリングを提供することである。

本発明のもう一つの目的は、かかるピストンリング用溶射皮膜を提供することである。

本発明のさらにもう一つの目的は、かかるピストンリングの製造方法を提供することである。

発明の開示

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、(a) 炭化クロム粒子と、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiとを基本成分とし、炭化クロム粒子として所望の粒径を有する複合材粉末を溶射するか、(b) かかる複合材粉末と他の所望の金属又は合金の粉末とを組み合わせることで溶射することにより、微細な組織を有する均質な溶射皮膜を形成することができること、及びかかる溶射皮膜を有するピストンリングは、耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性に優れ、かつ相手材に対する攻撃性の低いことを発見し、本発明に想到した。

すなわち、本発明の第一の溶射皮膜は、平均粒径が5 μm 以下の炭化クロム粒

子と、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiのマトリックス金属とからなり、平均孔径が $10\mu\text{m}$ 以下の気孔を有するとともに気孔率が8体積%以下であることを特徴とする。この溶射皮膜のビッカース硬度は平均700 Hv0.1以上であり、硬度の標準偏差は200 Hv0.1未満であるのが好ましい。

5 本発明の第二の溶射皮膜は、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiからなるマトリックス金属中に炭化クロム粒子が分散した第一の相と、Fe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属又は前記金属を含有する合金からなる第二の相とからなり、前記第一の相が前記第二の相より多いことを特徴とする。

10 第二の溶射皮膜の表面のうち気孔を除いた部分(100%)に対する前記第一の相の面積率は60~95%であるのが好ましい。炭化クロム粒子の平均粒径は $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。第二の溶射皮膜は平均孔径が $10\mu\text{m}$ 以下の気孔を有するとともに、気孔率が8体積%以下であるのが好ましい。

15 第一及び第二の溶射皮膜において、前記炭化クロム粒子の平均粒径は $3\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。また平均気孔径は $5\mu\text{m}$ 以下であり、気孔率は4体積%以下であるのが好ましい。表面粗さ(10点平均粗さRz)は $4\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。炭化クロム粒子は樹枝状及び／又は非等軸状であるのが好ましい。

20 本発明のピストンリングは上記第一又は第二の溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有することを特徴とする。従って、本発明の第一のピストンリングは、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の炭化クロム粒子と、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiのマトリックス金属とからなる溶射皮膜が少なくとも外周摺動面に形成されており、前記溶射皮膜は平均孔径が $10\mu\text{m}$ 以下の気孔を有するとともに気孔率が8体積%以下であることを特徴とする。また本発明の第二のピストンリングは、
25 Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiからなるマトリックス金属中に炭化クロム粒子が分散した第一の相と、Fe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属又は前記金属を含有する合金からなる第二の相とからなり、前記第一の相が前記第二の相より多い溶射皮膜が少なくとも外周摺動面に形成されているのが好ましい。

本発明のピストンリングは引張強度が300 MPa以下の鋳鉄からなるシリンダライナと組合せると顕著な効果が得られ好ましい。

5 本発明の第一の溶射皮膜を有するピストンリングの製造方法は、前記マトリックス金属に前記炭化クロム粒子が分散した複合材粉末を前記ピストンリングの少なくとも外周摺動面に溶射することを特徴とする。

本発明の第二の溶射皮膜を有するピストンリングの製造方法は、(a) 前記マトリックス金属に前記炭化クロム粒子が分散した複合材粉末と、(b) 前記第二の相を形成する金属又は合金の粉末との混合粉末を前記ピストンリングの少なくとも外周摺動面に溶射することを特徴とする。

10 前記複合材粉末は、(a) 前記炭化クロム粒子を含有する前記マトリックス金属の熔融物を急速凝固したものか、(b) 前記炭化クロム粒子と前記マトリックス金属の粒子とを造粒焼結したものであるのが好ましい。

15 本発明の方法に用いる溶射法は、高速酸素火炎 (HVOF: High-Velocity Oxygen Fuel) 溶射法又は高速空気火炎 (HVOF: High-Velocity Air Fuel) 溶射法であるのが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は本発明を適用し得るピストンリングの一例を示す概略部分断面図であり、

20 図2は本発明を適用し得るピストンリングの別の例を示す概略部分断面図であり、

図3は実施例1の溶射に使用した急速凝固微粒子の走査電子顕微鏡写真(×1000)であり、

図4は科研式摩耗試験機を示す概略図であり、

25 図5は実施例1の溶射皮膜の組織を示す走査電子顕微鏡写真(×1000)であり、

図6は実施例1の溶射皮膜のX線回折プロファイルであり、

図7は比較例1の溶射皮膜の組織を示す走査電子写真(×1000)であり、

図8は実施例3に用いた造粒焼結複合材粉末を示す走査電子顕微鏡写真(×1000)であり、

図 9 は実施例 3 で形成した溶射皮膜の組織を示す走査電子顕微鏡写真 (×1000) であり、

図10はM閉じ試験を示す概略図であり、

図11は実施例 5 のサンプル 8 のM閉じ試験結果を示すグラフであり、

- 5 図12は実施例 5 のサンプル 3 (第二の相の面積率 : 35%) のM閉じ試験結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[1] ピストンリング

10 (A) 構造

- 図 1 は本発明を適用するインレイド型ピストンリングを示し、図 2 は本発明を適用するフルフェイス型ピストンリングを示す。いずれの場合も、ピストンリング 1 は鋳鉄材又は鋼材からなる母材 2 の少なくとも外周摺動面に溶射皮膜 3 が形成されている。インレイド型ピストンリング 1 の場合、耐摩耗性を有する溶射皮膜 3 は母材 2 の外周に削設した溝 4 内に形成する。またフルフェイス型ピストンリング 1 の場合、耐摩耗性を有する溶射皮膜 3 は母材 2 の外周摺動面を被覆する。溶射皮膜 3 は、ピストンリング 1 の少なくとも外周摺動面に形成すれば良く、目的に応じてその他の部分に形成しても良い。
- 15

(B) ピストンリング母材

- 20 ピストンリング 1 の母材 2 は耐久性が良好な材料からなるのが好ましい。好ましい材料としては、炭素鋼、低合金鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼等の鋼材、又は球状黒鉛鋳鉄等の鋳鉄が挙げられる。母材 2 に窒化処理を行う場合、マルテンサイト系ステンレス鋼を用いるのが特に好ましい。

(C) 溶射皮膜

- 25 溶射皮膜 3 の組成には、(1) 炭化クロム粒子とNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiのマトリックス金属からなる場合 (第一の溶射皮膜) と、(2) 炭化クロム粒子とNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiのマトリックス金属からなる第一の相と、Fe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属又は前記金属を含有する合金からなる第二の相とからなる場合 (第二の溶射皮膜) が

ある。

(1) 第一の溶射皮膜

第一の溶射皮膜は、炭化クロム粒子と Ni-Cr 合金又は Ni-Cr 合金及び Ni とからなる。炭化クロム粒子は摺動材として適当な硬度を有するため、炭化クロム
5 粒子を含む溶射皮膜は耐摩耗性及び耐焼付性に優れ、かつ相手材に対する攻撃性が低い。Ni-Cr 合金は、ピストンリング母材及び炭化クロム粒子との結合性が良好なため、溶射皮膜のピストンリング母材への密着性、すなわち耐剥離性を向上させる。

(a) 炭化クロム粒子

- 10 炭化クロムの具体例としては、 Cr_2C 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 及び Cr_{23}C_6 が挙げられるが、限定的でなく、またそれらを単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

- 15 相手材に対する攻撃性を低減するために、炭化クロム粒子の平均粒径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。炭化クロム粒子の平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、炭化クロム粒子が砥粒として作用し、相手材の摩耗が大きくなる。炭化クロム粒子の好ましい平均粒径は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。なお炭化クロム粒子の平均粒径の下限は $1\text{ }\mu\text{m}$ で良い。

- 20 炭化クロム粒子が溶射皮膜表面から突出した砥粒、又は溶射皮膜から脱落した遊離砥粒として作用すると、ピストンリングは相手材（シリンダライナ）を摩耗させる。炭化クロム粒子は、砥粒として作用するのを防止する観点からは微細で丸みを帯びた形状であるのが好ましいが、溶射皮膜から脱落するのを防止する観点からは樹枝状及び／又は非等軸状であるのが好ましい。

(b) 配合比

- 25 炭化クロム粒子の含有量は要求される皮膜特性により適宜選択できるが、溶射皮膜のうち気孔を除いた部分に対して30～90体積%の範囲内であるのが好ましい。炭化クロム粒子が30体積%より少ないと、Ni-Cr合金（又はNi-Cr合金及びNi）成分が多くなるため、凝着摩耗を起こし、相手材を多く摩耗させてしまう。また炭化クロム粒子が90体積%を超えると、バインダー成分であるNi-Cr合金（又はNi-Cr合金及びNi）が少なすぎて、炭化クロム粒子が溶射皮膜から多く脱落し、アブレッシブ摩耗を起こして相手材を多く摩耗させてしまう。炭化

クロム粒子のより好ましい含有量は30～80体積%である。

(c) 特性

第一の溶射皮膜に含まれる気孔の平均孔径は $10\mu\text{m}$ 以下で、気孔率は溶射皮膜全体の8体積%以下であることが必要である。気孔の平均孔径が $10\mu\text{m}$ を超える場合、又は気孔率が8体積%を超える場合、摺動時に気孔が炭化クロム粒子脱落の発生箇所になる。気孔の平均孔径は $5\mu\text{m}$ であるのが好ましく、気孔率は4体積%以下であるのが好ましい。特に溶射皮膜形成後に窒化処理を施す場合、溶射皮膜と接する母材表面に脆い窒化物層（いわゆる白層）が形成され、溶射皮膜の密着性が低下するのを防止するために、溶射皮膜の気孔率は1.5体積%以下であるのが好ましい。

第一の溶射皮膜は、図5及び図9の走査電子顕微鏡写真（ $\times 1000$ ）に示すように、組織が均質であるため、硬度も均一である。均一な組織及び硬度を有する溶射皮膜は耐摩耗性に優れ、シリンダライナの摩耗を抑制することができる。溶射皮膜の硬度は、JIS Z 2244により規定されるビッカース硬度で表す。荷重100 gでランダムに20箇所を測定して求めた溶射皮膜の平均硬度は700 Hv0.1以上で、硬度の標準偏差は200 Hv0.1未満であるのが好ましい。溶射皮膜の平均硬度は800～1000 Hv0.1であるのがより好ましく、硬度の標準偏差は150 Hv0.1未満がより好ましく、100 Hv0.1未満がさらに好ましい。

(2) 第二の溶射皮膜

第二の溶射皮膜はNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiからなるマトリックス金属中に炭化クロム粒子が分散した第一の相と、Fe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属又は前記金属を含有する合金からなる第二の相により形成され、第一の相が第二の相より多い。

(a) 第一の相

第一の相は第一の溶射皮膜と同じ組成を有するもので良い。すなわち、第一の相は炭化クロム粒子がNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiからなるマトリックス相中に分散してなる。第一の相における炭化クロム粒子の含有量は、第一の溶射皮膜と同様に、30～90体積%であるのが好ましく、30～80体積%であるのがより好ましい。

(b) 第二の相の金属又は合金

第二の相の金属又は合金は好ましくはFe、Mo、Ni、Co、Cr、Cu、Ni-Cr合金、Ni-Al合金、Fe-Cr-Ni-Mo-Co合金、Cu-Al合金、Co-Mo-Cr合金等である。

Fe、Mo、Ni、Co、Cr、Cu又はこれらの合金の粉末はHVOF法又はHVOF法で

- 5 溶射するときに軟化し、第一の相に強固に密着する。そのため、第二の相の金属又は合金の粉末が複合材粉末のバインダーとなり、溶射粉末間の結合を強化する。

(c) 第一の相と第二の相の割合

第二の溶射皮膜に占める第一の相の面積率は、溶射皮膜のうち気孔を除いた
10 部分（第一の相＋第二の相）の面積（100％）に対して60～95％が好ましく、70～90％がより好ましい。

(d) 特性

第二の溶射皮膜の構造及び特性は限定的ではないが、第一の溶射皮膜と同じ
15 でよい。すなわち、第二の溶射皮膜に含まれる気孔の平均孔径は10 μm 以下で、気孔率は溶射皮膜全体の8体積％以下であるのが好ましい。気孔の平均孔径は5 μm であるのがより好ましく、気孔率は4体積％以下であるのがより好ましい。特に溶射皮膜形成後に窒化処理を施す場合、溶射皮膜と接する母材表面に脆い窒化物層が形成され、溶射皮膜の密着性が低下するのを防止するために、溶射皮膜の気孔率は1.5体積％以下であるのが好ましい。

20

(3) その他の成分

WC等のセラミックス粉末は融点が高く高硬度であるため、耐摩耗性を向上させる
25 目的で添加しても良い。セラミックス粉末は第一及び第二の溶射皮膜のいずれにも添加することができる。第二の溶射皮膜の場合、第一の相及び第二の相のいずれにも添加することができる。

(4) 溶射皮膜の表面粗さ

摺動によるシリンダライナのような相手材の摩耗を防止するために、相手材と摺動するピストンリングの摺動面はできるだけ平滑であるのが好ましい。従って、第一及び第二の溶射皮膜の摺動面の表面粗さ（10点平均粗さ R_z ）は4 μ

m以下が好ましい。表面粗さ（10点平均粗さRz）が4 μ mを超えると、相手材に対する攻撃性が大きくなる。

[2] 製造方法

(A) 前処理

- 5 溶射皮膜を形成するピストンリングに、必要に応じて前処理を施してもよい。例えば、ピストンリング母材に窒化处理等の表面処理を施してもよく、溶射皮膜とピストンリング母材との密着性を高めるためにピストンリング母材にブラスト処理や洗浄処理を施してもよい。特にピストンリング母材にショットブラストにより10~30 μ m程度の表面凹凸を形成するのが好ましい。これにより、
- 10 溶射材が母材の凸部に衝突したときに凸部が局部的に熔融して合金化し、溶射皮膜と強固に密着する。さらに溶射直前に母材を約100℃に予熱した後、高速フレイム溶射装置を用い、フレイムで母材の表面を洗浄するのが好ましい。これにより母材の表面が活性化し、溶射皮膜が母材に強固に密着する。

(B) 溶射粉末

15 (1) 第一の溶射皮膜用粉末

- 第一の溶射皮膜は、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiからなるマトリックス金属に平均粒径が5 μ m以下の炭化クロム粒子が分散し、両者が化学的に安定的に強固に結合した複合材粉末を用いることにより形成する。炭化クロム粒子とNi-Cr合金（又はNi-Cr合金及びNi）との化学的に安定な強固な結合は、Ni-Cr
- 20 合金の凝集又は熔融を炭化クロム粒子により阻止するのに好ましい。そうでないと、溶射によりNi-Cr合金が凝集又は熔融して粗大化するので、均質な微細組織を有する溶射皮膜を形成することが困難である。このような複合材粉末としては、例えば特開平10-110206号及び特開平11-350102号に記載された急速凝固微細粉末や、造粒焼結粉末が挙げられる。

- 25 CrとNiとCを含有する溶融物（例えば、金属Crと金属NiとC単体の溶融物、又は炭化クロムとNi-Cr合金の溶融物）から急速凝固微粒化法により製造した複合材粉末中では、析出したミクロンオーダーの炭化クロム粒子がNi-Cr合金中に分散している。急速凝固微粒化法により形成した複合材粉末はほぼ球形で気孔がほとんどなく、炭化クロム粒子は樹枝状又は非等軸状の凝固に基づく組織を

呈している。

急速凝固微粒化法は特に限定されず、水微粒化法、ガス微粒化法、アトマイズ法、回転円盤法等を用いることができる。炭化クロムとNi-Cr合金の熔融物を急冷凝固することにより、マトリックス中に微細な炭化クロム粒子が均一に析出する。急冷凝固条件を適宜選択することにより、析出する炭化クロム粒子の粒径を制御することができる。

造粒焼結粉末は公知の方法により作製することができる。例えば炭化クロム粒子とNi-Cr合金粉末（又はNi-Cr合金粉末及びNi粉末）からなる原料粉末にバインダーを添加し、造粒装置により目的とする粒度の粉末にした後、焼結する。

造粒方法としては、スプレードライ造粒法、圧縮造粒法、解砕造粒法等を用いることができる。

(2) 第二の溶射皮膜用粉末

第二の溶射皮膜用粉末は、炭化クロム粒子がNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiからなるマトリックス相中に分散した複合材粉末と、Fe、Mo、Ni、Cr及びCoからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属又は前記金属を含有する合金の粉末との混合粉末である。この複合材粉末は第一の溶射皮膜に用いる複合材粉末と同じで良い。従って、上記の急速凝固微粒化法や造粒焼結法を利用して製造することができる。

複合材粉末と第二の相用の金属又は合金の粉末とを均一に混合し、溶射粉末とする。複合材粉末と第二の相用の金属又は合金の粉末との配合比は、上記の通り複合材粉末から得られる第一の相の面積率が好ましくは60～95%、より好ましくは70～90%となるように、設定する。

(C) 溶射方法

相手材に対する攻撃性を低く維持しながら耐摩耗性及び耐焼付性を高めるために、溶射粉末を粗大化させることなく溶射皮膜を形成することが必要である。そのためには、プラズマ溶射のように原料粉末を熔融させる方法は適当でなく、比較的低温で溶射できる方法が好ましい。好ましい溶射方法としては、高速酸素火炎（HVOF）溶射法、高速空気火炎（HVOF）溶射法等の高速フラーム溶射法が挙げられる。中でも高速酸素火炎溶射法が特に好ましい。フラームは高

速であるほど良く、1200 m/秒以上が好ましく、2000 m/秒以上がより好ましい。
溶射粉末の速度は200 m/秒以上が好ましく、500 m/秒以上がより好ましく、700 m/秒以上が最も好ましい。

- 5 ピストンリングの外周摺動面に形成する溶射皮膜の厚さは、通常50～500 μ m
であり、好ましくは100～300 μ mである。溶射皮膜の厚さが50 μ m未満では所
定の寿命を満足することができず、また500 μ mを超えるとピストンリング母材
から剥離しやすくなる。

(D) 仕上加工

- 10 溶射皮膜を形成した後、ピストンリングは所定の寸法に機械加工する。ピス
トンリングの外周摺動面は、例えば粒度#100の高純度アルミナ系砥粒のポリノ
イド砥石で研削し、最終的に粒度#4000のSiC砥粒により90秒ラッピングして、
摺動面の表面粗さ（10点平均粗さRz）を4 μ m以下にするのが好ましい。

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限
定されるものではない。

15

実施例 1

(1) 試験片の作製

- 20 ピストンリング母材と同じ球状黒鉛鋳鉄（FCD600）からなる縦5 mm、横5
mm、長さ20 mmの角柱を作製し、その一端面（5 mm×5 mm）を曲率半径R
が10 mmの湾曲面に研削加工した。この湾曲面に、#30のアルミナ粒子を用い、
表面粗さ（10点平均粗さRz）が20 μ mとなるようにブラスト処理を行い、試験
片母材を作製した。使用した溶射粉末は急速凝固微粒子（「Sulzer Metco 5241」、
Sulzer Metco社製）であった。Sulzer Metco 5241は、Cr : Ni : C=54 : 39 : 7
（質量%）の組成を有する原料を熔融し、急速凝固により微粒化したものであ
25 り、熔融及び急速凝固によりCrとCは炭化クロムを生成し、NiとCrはNi-Cr合金
を生成する。すなわち、Sulzer Metco 5241は、析出した炭化クロム粒子がNi-Cr
合金中に分散した組織を有する。この溶射粉末の走査電子顕微鏡写真（ $\times 1000$ ）
を図3に示す。

溶射直前に試験片母材を100℃に予熱し、DJ1000 HVOF溶射ガン（Sulzer

Metco社製)の高速フレイムにより表面に活性化処理を施した。次いで、DJ1000 HVOF溶射ガンにより、フレイム速度1400 m/秒、及び粒子速度600 m/秒の条件で高速フレイム溶射を行い、試験片母材の湾曲面に厚さ300 μ mの溶射皮膜を形成した。溶射皮膜に研削及びラッピングにより仕上加工を施し、試験片とした。

- 5 試験片の溶射皮膜の表面粗さ(10点平均粗さRz)は1.56 μ mであった。

(2) 摩耗試験

図4に示す科研式摩耗試験機を使用し、シリンダライナと同じ鋳鉄(FC250)製のドラム(外径80 mm、長さ300 mm)を相手材として、試験片の溶射皮膜の摩耗試験を行った。

- 10 摩耗試験機は、回転可能なドラム11と、ドラム11の外周面に摺接する試験片8をドラム11に押圧するアーム6と、アーム6の一端に取り付けられた重錘7と、アーム6の他端に取り付けられたバランサ9と、試験片8とバランサ9との間でアーム6を支える支点5とを具備する。ドラム11は駆動装置(図示せず)により所定の速度で回転するとともに、ヒータ10を内蔵して所望の温度に調節
- 15 されている。ドラム11は試験片8の湾曲面状溶射皮膜と摺接する。この摩耗試験機は、ドラム11と試験片8とが摺接する部位に潤滑油12を注ぐようになっている。アーム6が試験片8をドラム11に押圧する力(試験片8とドラム11との接触面圧となる)は、重錘7の重量を変えることにより変化させる。

摩耗試験条件は以下の通りである。

- 20 ドラム11の温度: 80℃
重錘7: 50 kg
ドラム11の回転速度: 0.5 m/秒
試験時間: 240分

- 25 ドラム11と試験片8との摺接部位に腐食環境を作るため、潤滑油の代わりにpH2のH₂SO₄水溶液を1.5 cm³/分の速度で滴下した。その結果、ピストンリングに相当する試験片8の摩耗量は0.9 μ mであり、良好な耐摩耗性を有することが分かった。またシリンダライナに相当するドラム11の摩耗量も7.8 μ mと比較的少なく、相手材に対する攻撃性が低いことが分かった。

また同様に作製した試験片8の溶射皮膜を鏡面研磨し、走査電子顕微鏡によ

り組織観察を行った。図5は溶射皮膜の組織を示す走査電子顕微鏡写真($\times 1000$)である。溶射皮膜は炭化クロム相(暗灰色)及びNi-Cr合金相(明灰色)を有し、Ni-Cr合金相中に非常に微細な炭化クロム粒子が分散していた。なお黒色の部分は気孔である。溶射皮膜中の炭化クロム粒子の粒径から、溶射粉末中の炭化クロム粒子のサイズがほぼ維持されたことが分かる。また溶射皮膜中の微細な炭化クロム粒子は樹枝状又は非等軸状であった。これは、急速凝固した組織に特有のものである。

溶射皮膜全体の面積(100%)に対し気孔の面積率は3%(よって気孔率は3体積%)であり、また気孔の平均孔径は $4\mu\text{m}$ であった。溶射皮膜のうち気孔を除いた部分における炭化クロム粒子の面積率は75%であり、炭化クロム粒子の平均粒径は $2\mu\text{m}$ であった。

図6は溶射皮膜のX線回折プロファイルを示す。図6から、溶射皮膜中の炭化クロム粒子の主な組成は Cr_2C 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 及び Cr_{23}C_6 であることが分かる。

溶射皮膜の硬度をビッカース硬度計(MVK-G2、(株)明石製作所製)を用い、荷重100gでランダムに20箇所測定した結果、平均硬度は843 Hv0.1であり、硬度の標準偏差は150 Hv0.1であった。

比較例1

溶射粉末として75質量%の Cr_3C_2 粉末と25質量%のNi-Cr合金粉末からなる混合粉末(粒度325メッシュアンダー)を用いた以外、実施例1と同様にして溶射皮膜を作製した。仕上加工を施した溶射皮膜の表面粗さ(10点平均粗さRz)は $6.2\mu\text{m}$ であった。

図7は溶射皮膜の組織を示す走査電子顕微鏡写真である。炭化クロム粒子はほとんどが $10\mu\text{m}$ を超え、Ni-Cr合金は多くが $30\mu\text{m}$ を超える粗大粒子であった。溶射皮膜中の気孔の面積率は2%(よって気孔率は2体積%)であり、溶射皮膜のうち気孔を除いた部分における炭化クロム粒子の面積率は50%であった。実施例1と同様に測定した溶射皮膜の平均硬度は702 Hv0.1であり、硬度の標準偏差は220 Hv0.1であった。

実施例1と同様に摩耗試験を行った結果、ピストンリングに相当する試験片

8の摩耗量は $1.8\mu\text{m}$ と比較的少なかったが、シリンダライナに相当するドラム11の摩耗量は $15.5\mu\text{m}$ と多かった。

実施例 2

- 5 溶射粉末として急速凝固微粒化法により製造されたPraxair社製のCRC-410（炭化クロム粒子：Ni-Cr合金の質量比＝70：30）を用いた以外実施例1と同様に、ピストンリングに相当する試験片を作製した。仕上加工を施した溶射皮膜の表面粗さ（10点平均粗さ R_z ）は $2.64\mu\text{m}$ であった。

- 10 溶射皮膜中の気孔の面積率は5%（よって気孔率は5体積%）であり、気孔の平均孔径は $3\mu\text{m}$ であった。溶射皮膜のうち気孔を除いた部分における炭化クロム粒子の面積率は63%であり、炭化クロム粒子の平均粒径は $2.8\mu\text{m}$ であった。炭化クロム粒子は、実施例1と同様に樹枝状及び非等軸状の凝固組織に特有の形状を有していた。実施例1と同様に測定した溶射皮膜の硬度は平均815 Hv0.1であり、硬度の標準偏差は142 Hv0.1であった。

- 15 実施例1と同様に摩耗試験を行った結果、ピストンリングに相当する試験片の摩耗量は $1.0\mu\text{m}$ と少なく、シリンダライナに相当するドラムの摩耗量も $8.0\mu\text{m}$ と比較的少なかった。これから、本実施例の溶射皮膜を有するピストンリングは相手材に対する攻撃性が低いことが分かる。

20 実施例 3

- 平均粒径 $3.6\mu\text{m}$ の炭化クロム粒子75質量%と、平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ のNi-Cr合金粉末（Ni/Crの質量比＝80/20）25質量%との混合粉末100質量部に、バインダーとしてポリビニルアルコールを15質量部加えて、スプレードライ造粒した後、分級し、 800°C で焼結して、図8に示す炭化クロム粒子／Ni-Cr合金粉末の造粒
25 焼結粉末を作製した。造粒焼結粉末の粒度は325メッシュアンダーであった。

実施例1と同じ球状黒鉛鋳鉄（FCD600）製の角柱の湾曲面にブラスト処理を行った後、実施例1と同様に溶射直前に活性化処理を施した。HVOF溶射ガン（Intelli-Jet社製）を使用し、フレーム速度2100 m/秒、及び粒子速度800 m/秒で、上記造粒焼結粉末を角柱の湾曲面に高速フレーム溶射して、厚さ $300\mu\text{m}$

の溶射皮膜を形成した。実施例 1 と同様に仕上加工を施した後、溶射皮膜の表面粗さ（10点平均粗さRz）は $3.4\mu\text{m}$ であった。

図 9 は溶射皮膜の組織を示す走査電子顕微鏡写真である。炭化クロム粒子の平均粒径は $4.2\mu\text{m}$ であり、かつほとんどの炭化クロム粒子の粒径は $5\mu\text{m}$ 以下であった。Ni-Cr合金基地にごく微細な気孔が点在しているだけで、溶射皮膜の組織は非常に緻密であった。溶射皮膜中の気孔の面積率は1.5%（よって気孔率は1.5体積%）であり、気孔の平均孔径は $0.8\mu\text{m}$ であった。溶射皮膜のうち気孔を除いた部分における炭化クロム粒子の面積率は85%であった。実施例 1 及び 2 とは異なり、炭化クロム粒子の形状は等軸状が比較的多かった。実施例 1 と同様に測定した溶射皮膜の硬度は平均960 Hv0.1であり、硬度の標準偏差は93 Hv0.1であった。

実施例 1 と同様にして摩耗試験を行った結果、ピストンリングに相当する試験片の摩耗量は $1.6\mu\text{m}$ と少なく、シリンダライナに相当するドラムの摩耗量も $8.4\mu\text{m}$ と比較的少なかった。これから、本実施例の溶射皮膜を有するピストンリングは相手材に対する攻撃性が低いことが分かった。

実施例 4

SUS440Cからなる円筒体（外径320 mm、内径284 mm）を作製し、熱処理後長径316 mm、短径310 mmのカム形状に粗加工したのち、6 mmの幅に切断し、さらに一部を切断して合口部を設け、ピストンリングとした。外周面の中央に幅4.2 mm、深さ0.3 mmの円周方向溝を削設した。

このように作製した溝付きピストンリング 4 本を、合口部を閉じた状態で治具に固定した後、ピストンリングの外周面に実施例 1 と同様にしてブラスト処理を行った。ピストンリングの回転数30 rpm、及び溶射ガンの移動速度15 mm/分の条件で、ピストンリングの外周面に実施例 1 と同じ溶射粉末を高速フレーム溶射し、ピストンリング外周面の溝部に溶射皮膜を形成した。実施例 1 と同様にしてピストンリング外周面に仕上加工を施し、インレイド溝の縁部に段差のない良好な外周面を有するピストンリングを得た。

実施例 5

球状黒鉛鋳鉄からなる外径120 mm、厚さ3.5 mm、幅4.4 mmのピストンリングの外周面に、Ni-Cr合金に炭化クロム粒子が分散した複合材粉末（Sulzer Metco 5241、Sulzer Metco社製）と、表1に示す第二の相用の金属又は合金の粉末との混合粉末を、DJ1000 HVOF溶射ガン（Sulzer Metco社製）を用い、フレーム速度1400m/秒、及び粒子速度300m/秒の条件でHVOF法により溶射し、フルフェイス型ピストンリングを作製した。溶射皮膜の気孔を除いた部分に対する第二の相の面積率が5%となるように、各サンプル1～7で複合材粉末と第二の相用の金属又は合金の粉末との混合比を設定した。

- 10 また各サンプル1～7において、第二の相の面積率を15%、25%、35%、45%及び55%に変化させた以外上記と同様の方法により、溶射皮膜を有するフルフェイス型ピストンリングを作製した。さらにサンプル8として、ピストンリングの外周面に実施例1と同じSulzer Metco 5241粉末（Sulzer Metco社製）のみからなる溶射皮膜を形成した。各サンプル1～8の溶射皮膜をCBN砥石により150
- 15 μ mの膜厚まで研磨した。

表 1

サンプル No.	第二の相用金属又は合金粉末	
	商品名	組成 ⁽¹⁾
1	Diamalloy 4008NS ⁽¹⁾	Ni _{bal} Al ₅
2	Metco 43F-NS ⁽¹⁾	Ni _{bal} Cr ₂₀
3	1260F ⁽²⁾	Ni _{bal} Cr ₅₀
4	Diamalloy 1003 ⁽¹⁾	Fe _{bal} Cr ₁₇ Ni ₁₂ Mo _{2.5} Si ₁ C _{0.1}
5	Metco 63NS ⁽¹⁾	Mo ⁽³⁾
6	Diamalloy 1004 ⁽¹⁾	Cu _{bal} Al _{9.5} Fe ₁
7	Diamalloy 3001 ⁽¹⁾	Co _{bal} Mo ₂₈ Cr ₁₇ Si ₃

注：(1) Sluzer Meteco製。

(2) Praxair製。

(3) 純度99%。

- 5 各ピストンリングの溶射皮膜の粒子結合度をM閉じ試験法により評価した。M閉じ試験は、図10に示すように、合口部22を水平方向に向けた状態で、ピストンリング21に上部から加える負荷を連続的に増大させ、合口部22と180度反対側の皮膜部分23に亀裂が入るときの負荷を測定した。M閉じ試験は、合口同士が亀裂発生前に突き当たらないように、合口部の一部を切除して行う。亀裂発生はAEセンサー24により検知した。亀裂発生時の負荷が高い溶射皮膜は粒子結合度に優れている。測定結果を表2に示す。サンプル8における負荷とクラック発生との関係を図11に示し、サンプル3（第二の相の面積率：35%）における負荷とクラック発生との関係を図12に示す。

15

表 2

サ ン プ ル NO.	亀裂発生時の負荷 (MPa)					
	5%(1)	15%(1)	25%(1)	35%(1)	45%(1)	55%(1)
1	596	656	719	783	834	898
2	611	685	767	845	920	996
3	595	657	705	762	809	861
4	598	662	725	786	840	903
5	591	640	693	733	785	810
6	614	688	775	864	923	990
7	605	672	733	805	862	927
8	543					

注(1) 溶射皮膜のうち気孔を除いた部分における第二の相の面積率。

表 2 から明らかなように、溶射皮膜の亀裂発生時の負荷は、Sulzer Metco 5241のみからなるサンプル 8 では 543 MPa であったが、Sulzer Metco 5241 粉末に第二の相用金属又は合金の粉末を配合した混合粉末からなるサンプル 1 ～ 7
5 では、最低（Mo の面積率が 5 % のサンプル 5）でも 591 MPa と高かった。サンプル 1 ～ 7 はいずれも粒子結合度が向上しており、クラックの発生や粒子の脱落を防止する能力が高い。亀裂発生時の負荷は第二の相の面積率が高くなる程高くなるが、第一の相（複合材粉末）の含有量が不足すると耐摩耗性が低い
ため、第一の相の面積率は 60 ～ 95 % であるのが好ましい。

請求の範囲

1. 平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭化クロム粒子と、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiのマトリックス金属とからなり、平均孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の気孔を有するとともに気孔率が8体積%以下であることを特徴とする溶射皮膜。
- 5 2. 請求項1に記載の溶射皮膜において、ビッカース硬度は平均700 Hv0.1以上であり、硬度の標準偏差は200 Hv0.1未満であることを特徴とする溶射皮膜。
3. Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiからなるマトリックス金属中に炭化クロム粒子が分散した第一の相と、Fe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属又は前記金属を含有する合金からなる第二の相と
- 10 4. 請求項3に記載の溶射皮膜において、その表面のうち気孔を除いた部分(100%)に対する前記第一の相の面積率が60~95%であることを特徴とする溶射皮膜。
5. 請求項3~4のいずれかに記載の溶射皮膜において、前記炭化クロム粒子の平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする溶射皮膜。
6. 請求項3~5のいずれかに記載の溶射皮膜において、平均孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の気孔を有するとともに、気孔率が8体積%以下であることを特徴とする溶射皮膜。
- 20 7. 請求項1~6のいずれかに記載の溶射皮膜において、前記炭化クロム粒子の平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする溶射皮膜。
8. 請求項1~7のいずれかに記載の溶射皮膜において、平均気孔径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、気孔率が4体積%以下であることを特徴とする溶射皮膜。
9. 請求項1~8のいずれかに記載の溶射皮膜において、前記溶射皮膜の表面粗さ(10点平均粗さRz)が $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする溶射皮膜。
- 25 10. 請求項1~9のいずれかに記載の溶射皮膜において、前記炭化クロム粒子が樹枝状及び／又は非等軸状であることを特徴とする溶射皮膜。
11. 請求項1~10のいずれかに記載の溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有することを特徴とするピストンリング。

12. 請求項11に記載のピストンリングにおいて、引張強度300 MPa以下の鋳鉄からなるシリンダライナと組合せることを特徴とするピストンリング。

13. 平均粒径が5 μm 以下の炭化クロム粒子と、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiのマトリックス金属とからなり、平均孔径が10 μm 以下の気孔を有するとともに気孔率が8体積%以下である溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有するピストンリングを製造する方法であって、前記マトリックス金属に前記炭化クロム粒子が分散した複合材粉末を前記ピストンリングの少なくとも外周摺動面に溶射することを特徴とする方法。

14. Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiからなるマトリックス金属中に炭化クロム粒子が分散した第一の相と、Fe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属又は前記金属を含有する合金からなる第二の相とからなり、前記第一の相が前記第二の相より多い溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有するピストンリングを製造する方法であって、(a) 前記マトリックス金属に前記炭化クロム粒子が分散した複合材粉末と、(b) 前記第二の相を形成する金属又は合金の粉末との混合粉末を前記ピストンリングの少なくとも外周摺動面に溶射することを特徴とする方法。

15. 請求項13又は14に記載の方法において、前記複合材粉末が前記炭化クロム粒子を含有する前記マトリックス金属の熔融物を急速凝固したものであることを特徴とする方法。

16. 請求項13又は14に記載の方法において、前記複合材粉末が前記炭化クロム粒子と前記マトリックス金属の粒子とを造粒焼結したものであることを特徴とする方法。

17. 請求項13～16のいずれかに記載の方法において、高速酸素火炎溶射法又は高速空気火炎溶射法により溶射することを特徴とする方法。

図1

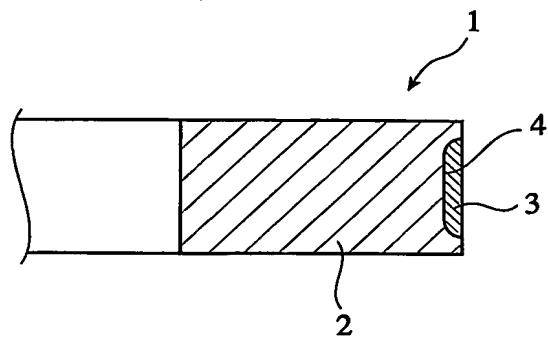


図2

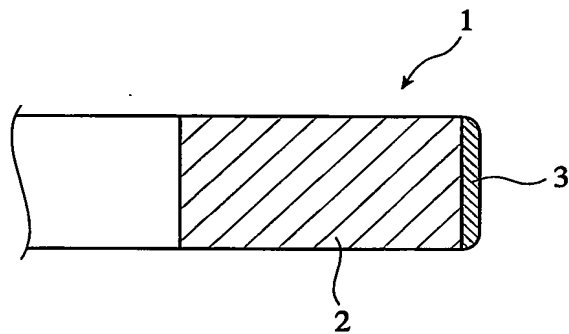
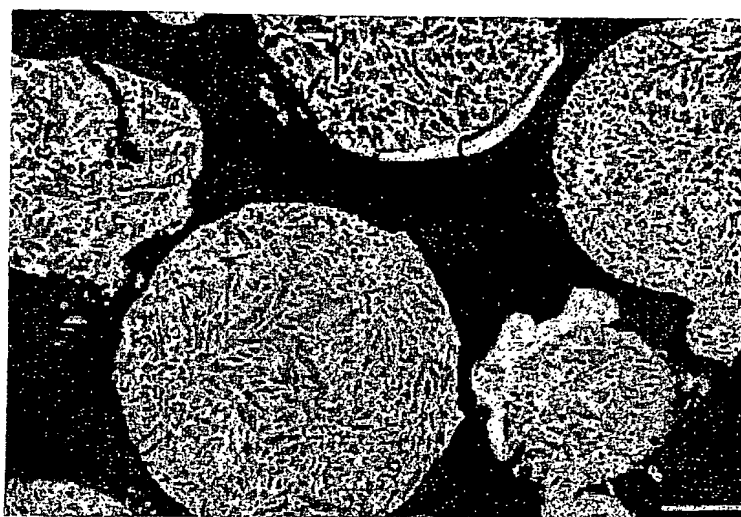


図3



10 μm

図4

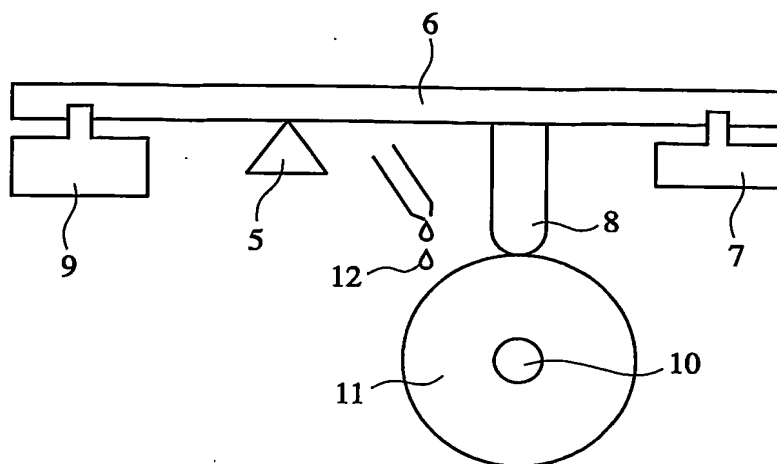
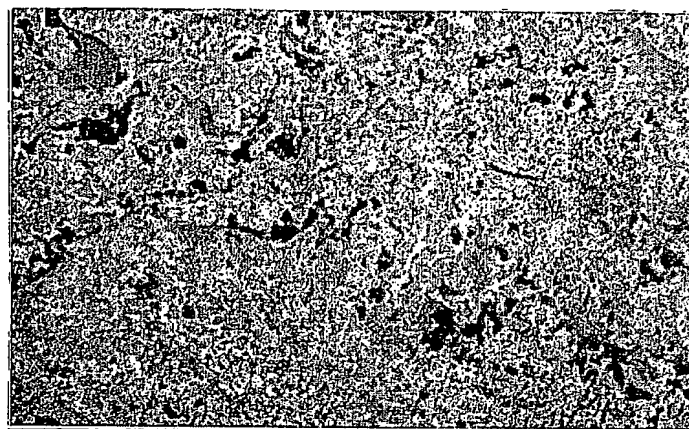


図5



10 μm

図6

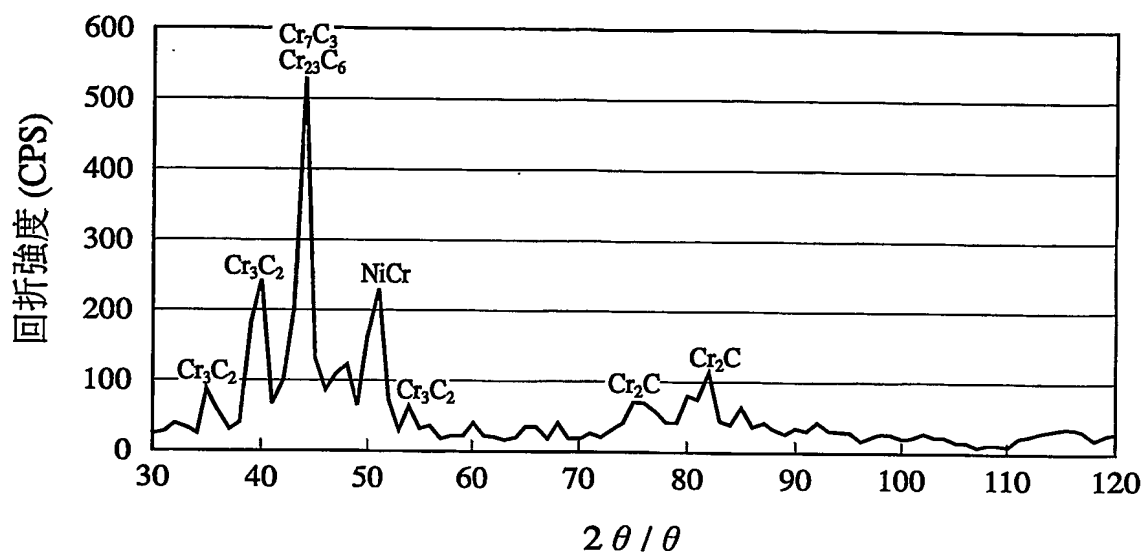
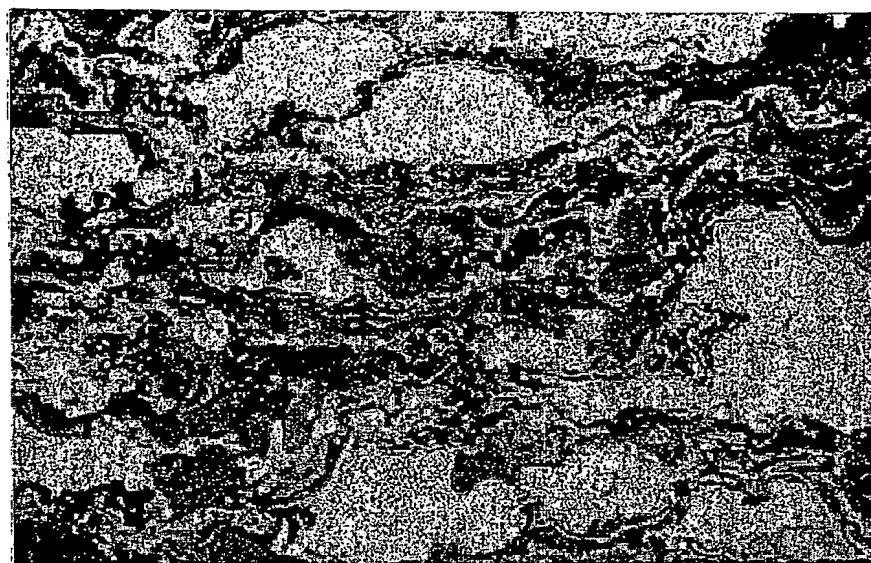


図7



10 μm

図8

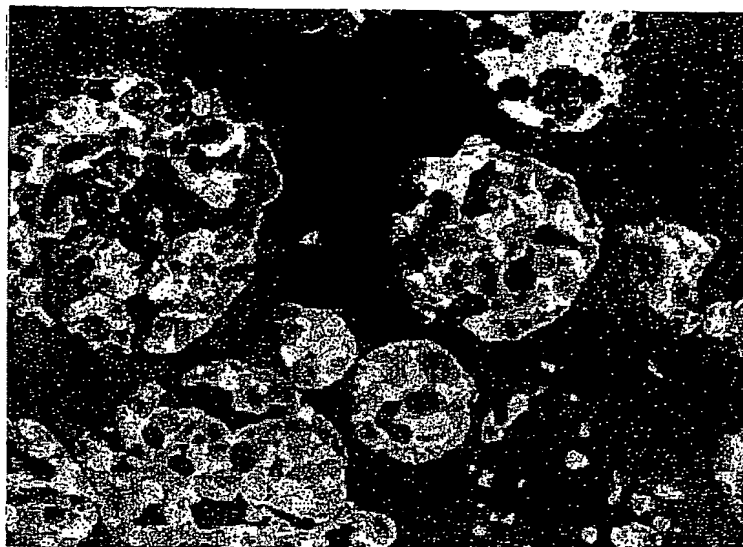


図9

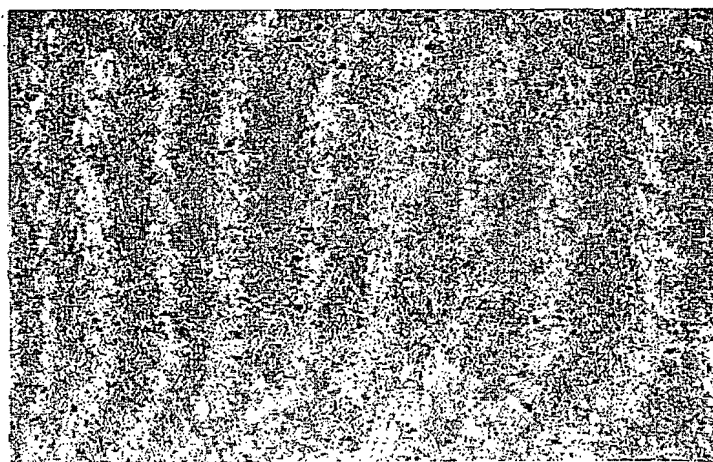


図10

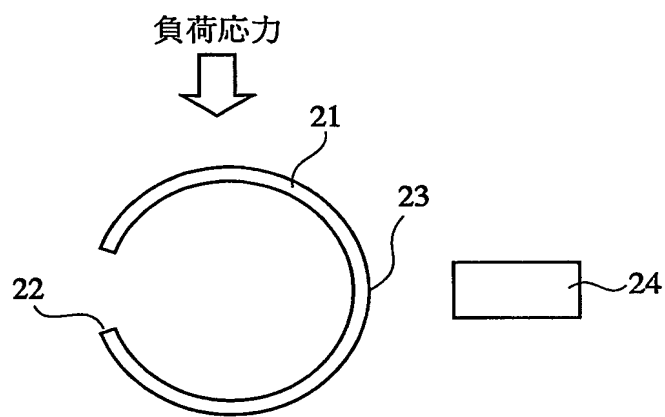


図11

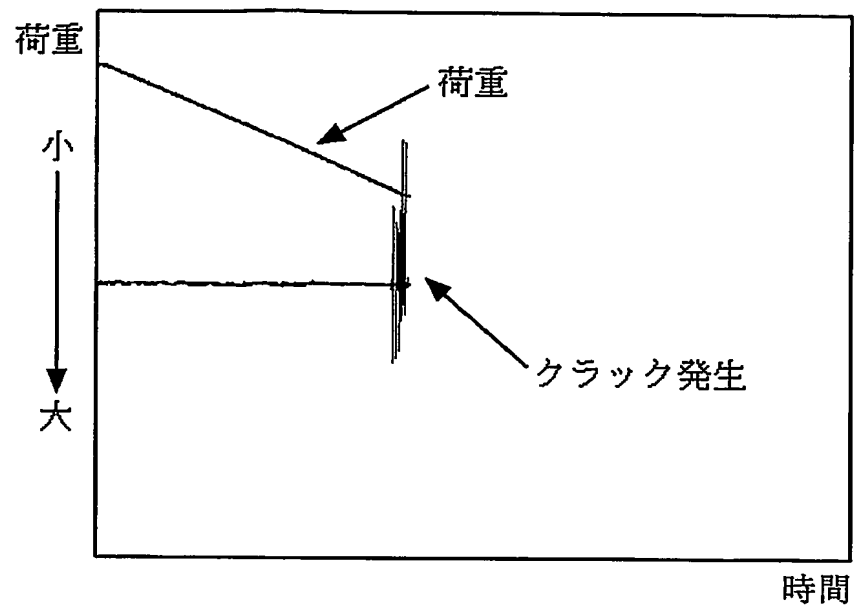
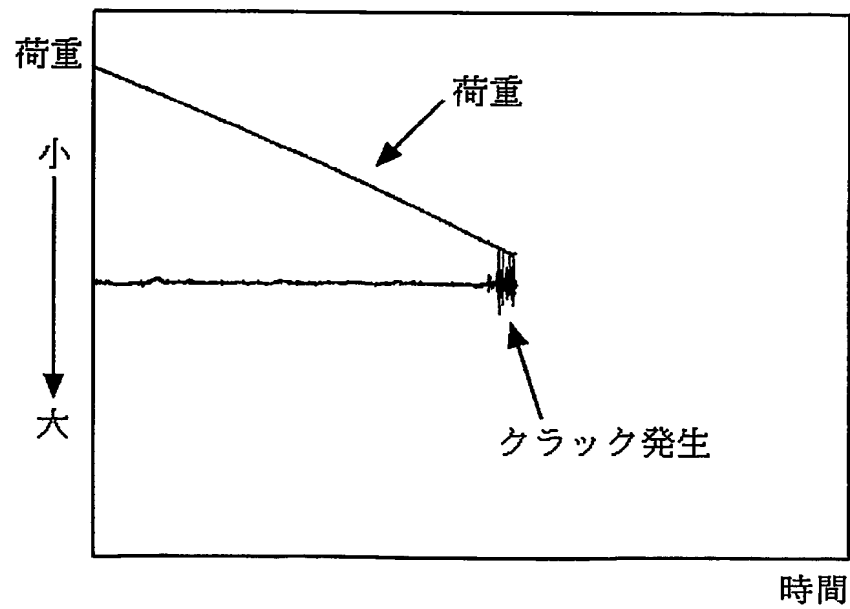


図12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C23C4/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C23C4/04, F16J9/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-345314 A (Tocalo Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims	1-17
Y	EP 1227169 A2 (FUJIMI INC.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; Par. No. [0026]; tables 1, 2 & JP 2002-220652 A (Fujimi Inc.), 09 August, 2002 (09.08.02), Claims; Par. No. [0026]; tables 1, 2	1-17
A	JP 5-18316 A (Toyota Motor Corp.), 26 January, 1993 (26.01.93), Claims (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 December, 2003 (22.12.03)

Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13192

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-215754 A (NKK Corp.), 29 October, 1985 (29.10.85), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 4/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 4/04, F16J9/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-345314 A (トーカロ株式会社), 2000.12.12, 特許請求の範囲	1-17
Y	EP 1227169 A2 (FUJIMI INCORPORATED), 2002.07.31, Claims, [0026], Table 1, 2 & JP 2002-220652 A (株式会社フジミインコーポレーテッド), 2002.08.09, 特許請求の範囲、[0026]、表1、2	1-17
A	JP 5-18316 A (トヨタ自動車株式会社), 1993.01.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 60-215754 A (日本鋼管株式会社), 1985.	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.12.03

国際調査報告の発送日

20.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小柳 健悟



4E

8417

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	10. 29, 特許請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	